

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-294111

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01B 31/04
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 09-115020

(71)Applicant : NIPPON CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.1997

(72)Inventor : YOKOYAMA AKIRA
KAWAI TAKANOBU
WAKIZAKA TAKASHI

(54) GRAPHITE CARBON MATERIAL COATED WITH GRAPHITE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graphite carbon material coated with graphite having a large charge and discharge capacity and high cycle characteristics, and its manufacturing method.

SOLUTION: Carbon or graphite powder particles of ratio a/b of a longer particle diameter (a) to a shorter diameter (b) being $1 \leq a/b \leq 3$ and of an average particle diameter being 1-30 μm , are coated with coal or petroleum pitch on their surface; the pitch on the surfaces is made infusible, slightly crushed, carbonized and transformed into graphite. Since the entire powder particles are of graphite, they can maintain high potential in discharging; the graphite on the surfaces is of a pitch base having low capacity loss; the pore diameters and pore surface areas to attach and remove lithium ions are so controlled as to increase the capacity; micro pores are suppressed and their specific surface areas are decreased so that the decomposing reaction of the electrolyte can be suppressed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3054379

[Date of registration]

07.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-294111

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 B 31/04

1 0 1

C 0 1 B 31/04

1 0 1 B

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

4/04

4/04

A

10/40

10/40

Z

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-115020

(22) 出願日

平成9年(1997)4月18日

(71) 出願人 000228338

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

(72) 発明者 横山 昭

神奈川県横浜市磯子区森2-18-9

(72) 発明者 河井隆伸

東京都世田谷区下馬3-39-7

(72) 発明者 脇阪 敬

神奈川県横浜市金沢区富岡東3-14-28

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池負極材用黒鉛を被覆した黒鉛質炭素材とその製法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池負極材用黒鉛質炭素材とその製造法において、充放電容量の増大とサイクル特性に優れた黒鉛を被覆した黒鉛質炭素材とその製造方法を提供する。

【解決手段】 粒子の長径aと短径bの比a/bが $1 \leq a/b \leq 3$ で平均粒子径が $1 \sim 30 \mu m$ の炭素または黒鉛粉末に石炭系又は石油系ピッチを表面コートし、表面のピッチを不融化し、解砕(軽度の粉砕)し、炭化、黒鉛化する。粉全体が黒鉛質なので放電時高い電位を保持し、表層の黒鉛が容量ロスの少ないピッチベースであり、リチウムイオンを脱着するポア径、表面積がコントロールされ容量を増大させる。マイクロポアを抑え比表面積を小さくし、その結果電解液の分解反応を抑えることが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】粒子の長径 a と短径 b の比 a/b が $1 \leq a/b \leq 3$ で、平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、BET法による比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下でX線回折法による結晶子サイズ $d(002)$ が 3.37 \AA 以下のリチウム二次電池負極材に用いる黒鉛を被覆した黒鉛質炭素材。

【請求項2】粒子の長径 a と短径 b の比 a/b が $1 \leq a/b \leq 3$ で平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の炭素又は黒鉛粉末 100 重量部と石炭系ピッチ又は石油系ピッチ $10 \sim 25$ 重量部とを加熱混合しピッチを炭素又は黒鉛粉末表面にコートし、酸性雰囲気中で軽度の熱処理により炭素又は黒鉛粉末表面のピッチを不融化し、解砕（軽度の粉砕）し、炭化焼成、必要に応じて解砕し黒鉛化する請求項1の黒鉛を被覆した黒鉛質炭素材の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは、負極材料として黒鉛を使用したリチウム二次電池の高容量で容量ロスの少ない黒鉛質炭素材を提供する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウムイオン二次電池用負極材には、大きく分けて結晶化の進んだ黒鉛質系と結晶化度の低い炭素質系又は難黒鉛化性炭素とがあり、これらを用いたものが、既に上市されて久しい。

【0003】これらは充放電曲線にそれぞれ特徴があり、例えば実際の搭載機器を駆動させるときの放電曲線で比較してみると、黒鉛質系は 3.6 V 程度の高電位を保って放電し続け、放電末期に急激に電位が降下する。

【0004】一方炭素質系又は難黒鉛化性炭素は 4 V を越える高電位から放電が始まり、放電時間と共に電位が降下する。これから搭載される機器の要求諸元又は制御回路等の設計思想の差などにより使い分けられている。

【0005】リチウムイオン二次電池の普及に伴い近年携帯電話、ノート型パソコン等長時間使用が可能になるよう電池容量の増大が求められている。従来の黒鉛質系材料は理論容量 372 mAh/g に対し容量ロスがあり上市されているものは $270 \sim 310 \text{ mAh/g}$ である。

【0006】一方炭素質系材料では黒鉛質系の容量を大巾に上回る $400 \sim 850 \text{ mAh/g}$ の容量のものが報告されているが、初回充放電での容量ロスが $140 \sim 250 \text{ mAh/g}$ を越えること、容量のうち電池電位の低い部分が主で駆動上高電位を必要とする機器には不向きである。

【0007】更に充放電を繰返すサイクル特性で容量保持率が低下していくなどの欠点がある。黒鉛粉末の表面に炭素材を被覆する従来特許には下記がある。特開平5-121066では面間隔 d_{002} が 0.337 nm 未満

の黒鉛の表面に面間隔 d_{002} が 0.337 nm 以上の炭素質炭素を被覆したものの。

【0008】特開平6-84516では負極材料にX線回折による面間隔の d_{002} が 3.354 \AA 以上でC軸方向の結晶子の大きさが 200 \AA 以上の黒鉛表面をアモルファスカーボン層又はX線回折による面間隔 d_{002} が 3.43 \AA 以上でC軸方向の結晶子の大きさが 200 \AA 以下のコークス層で被覆したものがあ

【0009】この2方法では充放電容量は幾分高くなるが、放電末期に端子（電池）電圧が低下するため一定電圧で使用可能な電池容量は充放電容量の 80% 以下に止まる。また特開平8-180903では黒鉛粉末の表面を無定形炭素で被覆したものがあ

【0010】この方法では単に放電末期に負極電位が上昇して電池電圧が急激に低下するのを緩やかにし、再充電のタイミングを適正にし充放電のサイクル特性を維持するもので、本質的に充放電容量をアップするものではない。

【0011】以上3方法は放電末期の電池電圧の低下を緩やかにする目的であって、本発明の充放電容量を増大させる目的とは異なり、利用可能な充放電容量は逆に低下し 80% 以下になってしまう欠点があり、市場要求の一定電圧で大容量のリチウムイオン二次電池には不向きである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するため本発明の負極材用炭素材料は、炭素質又は黒鉛質炭素粉末を基材として表面に石炭系又は石油系ピッチをコーティングし、軽度の酸化熱処理をし、解砕し、炭化焼成、黒鉛化し、粉体全体を黒鉛質とする。

【0013】このため、粉体表面が二重構造となり界面部分にリチウムイオンをドープするポア部分が生成し充放電容量を増せる。表層部分を容量ロスの少ないピッチベースの黒鉛材とするため、放電時高い端子（電池）電圧を放電終了まで続ける。

【0014】ピッチベースの黒鉛材で基材の黒鉛粉末を被覆するため比表面積が小さくマイクロポアを抑えられることから電解液との反応が低くなり、電解液の分解を抑えることが出来る。

【0015】容量増加の理論は判然としないが、表層のピッチベース黒鉛材の形態がリチウムイオンの直径よりも大きいポア径を多数包含するものとなるため、リチウムイオンの脱着が容易となり、炭素材表面の反応容量が増大するものと推定している。

【0015】これは表面積の大きい活性炭を用いても大容量ものが得られていないことから活性炭の極微細なマイクロポアはリチウムイオンの脱着には不适当で、むしろイオンの脱着は炭素材内部のポアでなく炭素材外表面の脱着が主体と考えられる。

【0017】同種の電荷を持つリチウムイオンは互いに

反発しながら炭素材外表面に存在するため炭素材内部のマイクロポアには出入りできないと推定される。本発明により、リチウムイオンの脱着に実際に寄与する炭素材外表面積を増加させることにより電池容量を増大させ、電解液の分解を促進させるマイクロポアや内部クラックを減少させることが出来る。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0019】

【実施例1】石油系コークスを粉碎し、整粒し、平均粒子径 $13\mu\text{m}$ 、 $6\sim 32\mu\text{m}$ が全体の $70\text{vol}\%$ となるような粉末を得た。粒子の長径 a と短径の比が $a/b=3$ である。

【0020】この粉末 100 重量部に対して平均粒子径 $10\mu\text{m}$ に粉碎した軟化点 300°C のメソフェーズピッチ粉末 25 重量部をブレンダーに仕込み均一に混合させた。次いでこの混合物を播潰機に移し 5 時間メカノケミカル反応を行い、コークス粉末の周囲にメソフェーズピッチをコーティングした。

【0021】これを空气中で徐々に昇温し、最終的に 280°C で処理し、コーティングされたメソフェーズピッチ部分を熱不溶融化した。

【0022】全体を軽くほぐして解砕処理した後、窒素雰囲気下 1000°C で焼成後、更に黒鉛化炉に移し、アルゴン雰囲気下 3000°C で処理して全体が黒鉛構造を有する二層状黒鉛粉末を得た。

【0023】

【実施例2】人造黒鉛ブロックを粉碎及び整粒して粒子の長径 a と短径 b の比が $a/b=1.6$ 、平均粒子径 $12\mu\text{m}$ 、 $6\sim 32\mu\text{m}$ が全体の $60\text{vol}\%$ となるような粉末を得た。この粉末 100 重量部に対して実施例1で用いたメソフェーズピッチを 15 重量部を使い、実施例1と同様の処理を行った。

【0024】

【実施例3】実施例2で用いた人造黒鉛粉末 100 重量部に対して、軟化点 260°C の光学的等方性ピッチの平均粒子径 $11\mu\text{m}$ としたもの 15 重量部を用いた他は実施例1と同様に行った。

【0025】

【実施例4】実施例2で用いた人造黒鉛粉末 100 重量部を、これの 20 重量部に相当する石炭系バインダーピッチのキシレン可溶分をキシレンに溶解した溶液中に投入攪拌した。次いでこれをスプレードライヤーにかけ基材の周囲にバインダーピッチをコーティングした。

【0026】ガラス製容器に移し変え 50°C の加温下で三塩化ヨウ素をガス化させたものを吹き込むことによってコーティング層を不溶融化させた。あとは、実施例1の方法に従って最終的に 3000°C で処理して黒鉛粉末

を得た。

【0027】

【比較例1】実施例1で行った方法と同様に処理を行ったが、コークス粉末 100 重量部に対して用いたメソフェーズピッチが 5 重量部とした。

【比較例2】実施例2で使った人造黒鉛粉末をそのまま播潰機に投入して 5 時間磨砕処理した。

【0028】

【比較例3】実施例2で使った人造黒鉛粉末 100 重量部と平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のメソフェーズピッチ粉末を熱不溶融化後最終的に 3000°C で処理した粉末 20 重量部をブレンダーに投入して混合した。

【0029】

【比較例4】実施例2で行ったものを最終的処理を 3000°C とせず 1000°C に留めて得た。

【0030】

【比較例5】粒子長径 a と短径 b との比が $a/b>10$ であるような天然黒鉛粉末（平均粒子径 $18\mu\text{m}$ ）を基材とし、この基材 100 重量部に対して軟化点 260°C の光学的等方性ピッチ 15 重量部を用いて播潰機で 5 時間メカノケミカル反応を行った。 a/b が大きすぎうまくコーティングできなかった。

【0031】

【比較例6】実施例1と同じ材料を用いて石油系コークス粉末 100 重量部に対して、メソフェーズピッチ粉を 40 重量部加えて調製した他は実施例1と同様の処理を行った。

【0032】

【比較例7】実施例1で用いたメソフェーズピッチ粉だけを空気酸化した後 Ar 中で 3000°C で処理し、黒鉛粉末を得た。

【比較例8】実施例1で用いたコークス粉だけを Ar 中で 3000°C で処理し黒鉛粉末を得た。

【0033】各実施例及び比較例のサンプルについて次の様にしてテストセルを作って充放電特性を評価した。炭素粉末 90 重量部とポリフッ化ビニリデン 10 重量部に N -メチル-2-ピロリドン併せて三本ロールで練り、ペースト化し、これをコーターを用いて銅箔上に塗布し、乾燥させた後、銅箔より剥離させ 3cm の面積になるように円形に打ち抜き、ニッケル網と共に加圧成形して作った。

【0034】対極として Li 金属を用い、電解液として $1\text{M LiClO}_4 - \text{EC}/\text{DEC}$ （体積比 $1:1$ ）を用いて二極式試験セルを構成し、定電流で充放電サイクル試験を行った。測定範囲は $0\sim 1.5\text{V}$ 、電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、温度 30°C である。結果を表1に示した。

【表1】

	平均粒子径 (μm)	d (002) (\AA)	BET 比表面積 (m^2/g)	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	効率 (%)	サイクル特性	備 考
実施例1	13	3.366	1.80	350	340	97	良好	
実施例2	13	3.366	1.25	340	330	97	良好	
実施例3	12	3.368	1.32	340	323	96	良好	
実施例4	12	3.366	1.82	360	338	94	良好	
比較例1	13	3.367	4.95	413	290	70	不良	
比較例2	9	3.367	10.49	418	293	70	不良	10サイクルめで放電容量217mAh/g
比較例3	—	—	—	343	275	80	不良	10サイクルめで放電容量225mAh/g
比較例4	13	3.367	3.45	340	309	91	良好	1~1.5Vでの容量が30mAh/gと大きい
比較例5	—	—	—	—	—	—	—	うまくコーティング処理できなかった
比較例6	16	3.365	1.23	335	295	88	良好	
比較例7	9	3.366	1.02	341	296	87	良好	
比較例8	13	3.365	4.67	452	296	65	良好	

効率=放電容量/充電容量

比較例4は表面が炭素質のため、Total 容量(0~1.5V間)は大きいですが、実際に電池化した時に利用される0~0.25Vにおける容量は小さい。

【0035】本発明の実施例ではいずれも、充電容量が340mAh/g以上、放電容量が320mAh/g以上で充放電の効率が94%以上と高く、サイクル特性も良好なものが得られた。

【0036】即ち黒鉛粉末の表面に黒鉛で被覆することによって、リチウムイオンを脱着する実質的な表面積が増大させ、高容量でサイクル特性も良好な負極材用炭素材料が得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年6月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 リチウム二次電池負極材用黒鉛を被覆した黒鉛質炭素材とその製法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 粒子の長径aと短径bの比 a/b が $1 \leq a/b \leq 3$ で、平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、BET法による比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下でX線回折法による結晶子サイズd(002)が 3.37 \AA 以下のリチウム二次電池負極材に用いる黒鉛を被覆した黒鉛質炭素材。